

硬 X 線励起光電子分光法によるステンレス 347 表面上に形成した不動態皮膜に含まれる Si 酸化状態の非破壊分析

Non-destructive analysis on oxidation states of Si in the passivation film formed on SUS347 using hard X-ray photoelectron spectroscopy

横溝 臣智, 高橋 真
Mistutoshi Yokomizo, Shin Takahashi

(株) コベルコ科研
Kobelco Research Institute Co. Ltd.

SUS347 表面上に形成した酸化皮膜中に含まれる微量添加元素の化学状態を硬 X 線励起光電子分光法 (HAXPES) により非破壊で調査した。本実験課題では特に自然酸化膜および加熱により形成させた酸化膜中に含まれる Si の酸化状態に着目した。その結果、どちらの酸化膜中でも複数の酸化状態にある Si の存在が認められ、また、その酸化状態の存在比率は酸化膜によって異なっていることが明らかとなった。一般的な軟 X 線を励起光にした XPS では、分析深さが不動態皮膜のごく浅い領域のみに限られるため、深部に分布する元素を調査するためには Ar⁺スパッタを併用する必要がある。しかし、Ar⁺スパッタを併用した XPS は破壊分析であり、目的とする化合物の変質の問題が避けられない。本課題で得られた結果は、鉄鋼材料を分析する手法として HAXPES が極めて有効であることを示すものである。

キーワード： 硬 X 線励起光電子分光、ステンレス表面の不動態皮膜、Si、HAXPES

背景と研究目的：

鉄鋼材料は建築物や自動車、家庭製品などに用いられ、表面に腐食性のさびが形成される環境に曝されることも少なくない。この腐食性のさびが基材内部まで進行すると材料としての耐久性が著しく減少するため、あらかじめ耐食性の高いさびを保護膜として鉄表面に形成させることが効果的であるとされている。これまでの様々な研究から、鉄鋼材料中に Cr と微量の Ti, Ni, Si など添加元素として加えることで、保護性の高い不動態皮膜 (酸化膜) が形成されることが知られている。このため、保護膜中における微量添加元素の化学状態を検討することは、より耐久性が高く寿命の長い鉄鋼材料の開発につながるものと期待される。

酸化膜などの薄膜中に含まれる元素の化学状態を調査する手法として X 線光電子分光法がもっとも有効な手段の 1 つである。一般的な軟 X 線励起の光電子分光法 (本報告では軟 X 線励起の光電子分光法を XPS と呼ぶことにする) を用いた場合、分析深さは数 nm 程度であるため、酸化膜内部あるいは酸化膜/基材界面を分析するために Ar⁺エッチングを併用する。しかし、Ar⁺照射による化学状態の変化や組成変化を伴うリスクが大きく、得られたスペクトルが実際の化学状態を反映しているとは限らない。本課題では、硬 X 線励起光電子分光 (HAXPES) を使い、酸化皮膜中に含まれる微量添加元素 (特に Si) の化学状態を非破壊で調査することを目的とした。

実験：

サンプルは添加元素として Si を含む SUS347 (大気中、400°C で 1 時間加熱した試料と未処理 (自然酸化膜) の試料：2 試料) を用いた。各試料に対して SPring-8 の BL46XU で HAXPES を実施した。また、事前検討として Ar⁺スパッタ (Ar⁺エネルギー 1.0 keV) を併用した XPS による深さ方向組成分析を Quantera SXM (励起光源：単色化 Al K α 1486.7 eV, Physical Electronics 社製) により実施した。

HAXPES の励起光エネルギーは 7938.8 eV を選択した。本課題では Fe, Cr および微量添加元素である Si を着目元素とした。光電子検出角 (TOA) を 80, 55, 30, 15° とし、各 TOA 条件で Si 1s, Cr

1s, Fe 2p スペクトルを測定した。また、Ar⁺スパッタを併用した XPS 深さ方向組成分布分析では、Ar⁺エネルギー1.0 keV のイオンビームを用いた。着目元素は同じであるが、励起光源が軟 X 線であるため、すべて 2p または 2s 光電子スペクトルを測定している。

結果および考察：

Ar⁺スパッタを併用した XPS による深さ方向組成分析では、未処理品と加熱処理品どちらの試料でも基材表面に Fe 酸化物と Cr 酸化物を主成分とした酸化膜が形成されていることを示す結果を得た。酸化膜中の Si の元素組成比は未処理品で 1.0~3.5 at.%, 加熱品で 1.0~2.0 at. %程度である。元素組成比は検出元素の光電子ピーク面積強度と相対感度係数から算出した。なお、サンプルとして用いた試料中には Si の他に、Nb, Mn, Ni が数 at.%程度添加されている。

図 1 (a), (b) に HAXPES により得た未処理品、加熱品の SUS347 の Si 1s 光電子スペクトルを示す。なお、スペクトル形状を比較しやすくするため、TOA = 80, 15°条件のデータのみ表示している。また、未処理品の Si 1s (TOA = 80°) をピーク分離した結果を図 1 (c) に示す。なお、横軸は結合エネルギー (Binding energy : eV) で示す。TOA により、スペクトルの光電子強度が異なるため、縦軸は光電子強度で規格化している。TOA が高い条件 (分析深さが深い条件) では、どちらの試料の Si 1s 光電子スペクトルでも Si⁰⁺由来 (金属 Si: Binding energy = 1839.5 eV) と推定されるピークが検出されている。これは表層で検出下限レベルであった Si⁰⁺が深部で分布していることを示している。なお、Ar⁺スパッタを用いない XPS 測定では Si⁰⁺を検出出来ていない。

未処理試料の Si 酸化物由来のメインピーク (1843 eV 付近) は非対称な形状を示しており、複数の酸化状態が存在することを示している。高 Binding energy 側の Si 1s 成分 (1843.8 eV) は Si⁴⁺ (SiO₂)、低 Binding energy 側の Si 1s ピーク成分 (1842.4 eV) の詳細は不明であるが、複合酸化物などに含まれる Si^{x+} (x < 4) 由来と考えられる。TOA 条件でピーク形状を比較すると、高 TOA 条件で Si⁴⁺/Si^{x+}比がわずかに高くなる傾向を示しており、深部で Si⁴⁺成分比が高くなることを示している。

一方、加熱処理品では、高 TOA 条件で Si⁴⁺/Si^{x+}比が低くなる (Si⁴⁺成分比が低くなる) 傾向を示している。以上の結果は加熱により形成した酸化膜中の Si は Si^{x+}を形成する方向に反応が進むことを示唆している。

通常の XPS で Si の酸化状態を検討する場合、2p スペクトルを測定する。しかし、2p はスピン軌道分裂により複雑な形状を示すため、低価数の Si^{x+}を確認することが難しい。硬 X 線を励起光に用いる HAXPES では Si 1s スペクトルを得ることが出来るため、より詳細な Si の酸化状態を検討できる利点がある。深部に埋もれた元素の酸化状態のみならず、より深い準位の内殻電子を励起できる。本実験課題では HAXPES が鉄鋼中の微量元素の化学状態を検討する手法として優れていることを確認した。

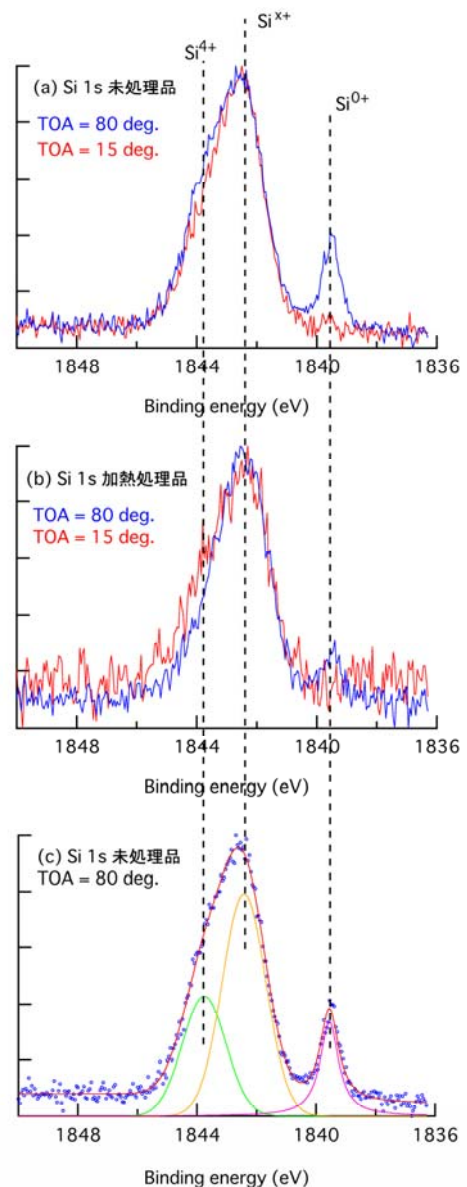


図 1. SUS347 未処理品 (a)、加熱処理品 (b) の Si 1s 硬 X 線励起光電子スペクトルおよびピーク分離結果 (c)